

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 1 7 日  
Date of Application:

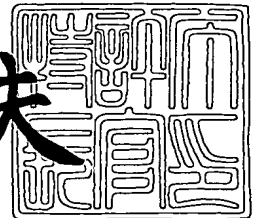
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 6 5 2 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 6 5 2 6 9 ]

出 願 人                      T D K 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 2 4 9 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P04577  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01C 7/10

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【フリガナ】 タケハ マキス

【氏名】 竹花 末起一

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【フリガナ】 ヒロセ 修

【氏名】 廣瀬 修

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【フリガナ】 オチアイ トシキ

【氏名】 落合 利明

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100081569

【弁理士】

【氏名又は名称】 若田 勝一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042907

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層チップバリスタとその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電圧非直線性抵抗体層と内部電極とを積層して素体を構成し、該素体の対向する端面に、各層の成分が異なる多層電極構造の外部端子電極を有する積層チップバリスタであって、

前記素体の端面に固着される外部端子第一層電極がガラスを含み、

前記外部端子第一層電極と前記素体との間の境界部に、前記外部端子第一層電極の焼付け時に外部端子第一層電極から溶出して形成されたガラス層を有し、

前記素体端面の 10%以上が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚みの前記ガラス層により被覆されていることを特徴とする積層チップバリスタ。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の積層チップバリスタにおいて、

前記外部端子第一層電極およびガラス層は、外部端子第一層電極用金属粉末とガラスフリットとの合計量に対してガラスフリットを 2～15wt%含有する導電性ペーストを素体端面に塗布、焼付けすることにより構成されることを特徴とする積層チップバリスタ。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の積層チップバリスタにおいて、

前記外部端子第一層電極を構成する金属が銀または銀を主成分とする合金であり、前記内部電極を構成する金属がパラジウムまたは白金もしくはこれらのいずれかを主成分とする合金よりなることを特徴とする積層チップバリスタ。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の積層チップバリスタにおいて、

カーケンドール効果により前記内部電極から外部端子第一層電極側に拡散するパラジウムまたは白金と、前記外部端子第一層電極側から内部電極側に拡散する銀とにより、内部電極の端部を外部端子第一層電極側へ延出させて両者の結合を促進すると共に、該結合部とその近傍の両電極の緻密化を促進させ、かつこの拡散作用により空洞化された部分を溶出したガラスにより充填したことを特徴とする積層チップバリスタ。

【請求項 5】 電圧非直線性抵抗体層と内部電極とを積層して素体を構成し、該素体の対向する端面に、各層の成分が異なる多層電極構造の外部端子電極を有

する積層チップバリスタを製造するに当り、

内部電極の端部が露出した焼成後の素体の端面に、外部端子第一層電極形成用のガラスフリットを含有する導電性ペーストを塗布した後、焼付けする際に、外部端子第一層電極より該画第1のリンクと前記素体との間の境界部にガラス層を溶出させ、

前記素体端面の10%以上を、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚みの前記ガラス層により被覆することを特徴とする積層チップバリスタの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、積層構造を有するバリスタとその製造方法に関わり、特に耐湿性、耐メッキ液性の向上のための外部端子電極とその形成方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

積層チップバリスタ等のセラミックチップ部品は、積層構造の焼結体でなる素体の端面に、導電性ペーストを塗布、乾燥、焼付けすることにより、外部端子電極を形成する（例えば特許文献1、2参照）。

##### 【0003】

前記導電性ペーストは、前記特許文献1、2に記載のように、銀等の金属粉末を主成分にし、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを配合して作製する。その際、ガラスフリットは、外部端子電極を構成する金属部分と素体である電圧非直線性抵抗体とを接合させるために用いられる。

##### 【0004】

このような積層チップバリスタにおいては、該チップを印刷基板に搭載のためのリフロー（基板上の導体に塗布したはんだペーストにチップを載せ、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で加熱してはんだを熔融させてチップを固定する処理）時におけるはんだ濡れ性改善等のために、前記銀等でなる外部端子第一層電極上にニッケルメッキを施した後、その上にはんだあるいは錫メッキを電解メッキによって施すことが行われる。

**【0005】**

しかしながら、このメッキを施すと、メッキ液が積層チップバリスタ表面あるいは外部端子電極が緻密でないため、メッキ液がチップ内部に浸入し、内部電極に接する層間の電圧非直線性抵抗体層、特に電圧非直線性抵抗特性を発現する粒界部分がメッキ液により浸食され、積層チップバリスタのバリスタ電圧等の電気特性を劣化させることがある。この電気特性の劣化は、メッキ後に影響が現れる場合のみならず、メッキ後には影響が現れず、実基板上に実装され、はんだ付けを行うと現れる場合とがある。

**【0006】**

このようなメッキ液による特性の劣化を防止するため、従来より種々の対策が施されている。前記特許文献1、2に記載のバリスタにおいては、図5に示すように、内部電極11を有する素体10の、外部端子電極12を除いた両主面に酸化珪素を主成分として素体10と反応させた絶縁保護層13を形成してメッキ液の素体10への浸入を防止している。

**【0007】**

また、他の従来例として、特許文献3には、図6に示すように、素体10の端面の外部端子電極の下地電極（外部端子第一層電極）14をガラス層15で覆い、その上にメッキ層16を電解メッキにより形成している。この場合、ガラス層15は、これを下地電極14と共に焼付けることにより、ガラス層15が導電体層になると記載されている。

**【0008】**

また、他の従来例として、特許文献4には、外部端子電極に内在する隙間をふさぐ構造を実現するため、導電性ペースト中のガラスフリットの含有率を増やしてもはんだ濡れ性を低下させない特性を有するガラスフリットを提供することを目的として、酸化錫や酸化アンチモンを含む導電性を有するガラスフリットを外部端子電極用導電性ペーストに用いることが提案されている。

**【0009】**

さらに、特許文献5、6には、メッキ液による外部端子電極の下地電極の浸食を起こしにくいガラスフリットあるいは導電性ペーストとして特定の組成のもの

を用いることが記載されている。

**【 0 0 1 0 】**

**【特許文献 1】**

特開平 8 - 3 1 6 1 6 号公報

**【特許文献 2】**

特開平 1 0 - 7 0 0 1 2 号公報

**【特許文献 3】**

特開 2 0 0 0 - 1 6 4 4 0 6 号公報

**【特許文献 4】**

特開 2 0 0 0 - 1 3 4 3 0 6 号公報

**【特許文献 5】**

特開平 6 - 3 4 9 3 1 3 号公報

**【特許文献 6】**

特開 2 0 0 1 - 1 2 2 6 3 9 号公報。

**【 0 0 1 1 】**

**【発明が解決しようとする課題】**

図 5 に記載のように、素体 1 0 の両主面に絶縁保護層 1 3 を形成したもののにおいては、主面から素体 1 0 へのメッキ液の浸入を防止できるものの、外部端子電極 1 2 が緻密でないために生じるメッキ液の浸入は防止できないという問題点がある。特に積層チップバリスタの場合には、内部電極 1 1 と電圧非直線性抵抗体でなる素体 1 0 との間の隙間から内部に浸入するメッキ液による素体 1 0 の浸食が問題になり、特性劣化への影響は大きくなる。また、図 5 に示したものでは、絶縁保護層 1 3 を形成するため、酸化珪素粉末中にチップを入れて焼成するという焼成工程が付加されるため、工程数が増加するという問題点もある。

**【 0 0 1 2 】**

一方、図 6 に記載のように、外部端子電極にガラス層 1 5 を形成したものは、このガラス層 1 5 を形成するための工程数が増加するという問題点のみならず、このガラス層 1 5 の存在により、外部端子電極の抵抗値が増大するという問題点がある。

**【0013】**

また、特許文献4に記載のように、下地電極用導電性ペーストに導電性ガラスフリットを使用した場合、導電性を有するとはいえども、銀等の金属に比較して電気伝導度は5～6桁も低いため、外部端子電極の導電性を確保するためには、ガラスフリットを従来のガラスフリットよりそれほど増量できないため、前記メッキ液の浸入の問題を解決することはできない。

**【0014】**

また、特許文献5、6に記載のように、ガラスフリットとしてメッキ液に耐性のある材質のものを用いても、緻密でない外部端子電極からのメッキ液の素体への浸入を防止することができない。

**【0015】**

本発明は、上記問題点に鑑み、外部端子電極の下地層の焼付けにガラスフリットを含ませたものを使用する積層チップバリスタにおいて、メッキ液による特性の劣化を防止することができ、かつ工程数を増加させることなく実施できる外部端子電極構造を有する積層チップバリスタとその製造方法を提供することを目的とする。

**【0016】****【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、積層チップバリスタにおいて、外部端子電極の下地電極である外部端子第一層電極と素体端面との境界部におけるガラス層と存在と特性劣化との関係について観察した。その結果、従来の積層チップバリスタでは前記境界部では素体端面に対するガラスの被覆率が非常に低く、ガラス層がほとんど形成されていないことが判明した。そこで本発明においては、従来より高い温度で外部端子第一層電極を焼付けすることによって、前記境界部にガラス層を溶出形成し、この溶出したガラス層によりメッキ液の素体への浸入を防止することを可能にしたものである。

**【0017】**

(1) すなわち、本発明の積層チップバリスタは、電圧非直線性抵抗体層と内部電極とを積層して素体を構成し、該素体の対向する端面に、各層の成分が異な



る多層電極構造の外部端子電極を有する積層チップバリスタであって、  
前記素体の端面に固着される外部端子第一層電極がガラスを含み、  
前記外部端子第一層電極と前記素体との間の境界部に、前記外部端子第一層電極の焼付け時に外部端子第一層電極から溶出して形成されたガラス層を有し、  
前記素体端面の10%以上が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚みの前記ガラス層により被覆されていることを特徴とする。

#### 【0018】

(2) 本発明の積層チップバリスタにおいて、前記外部端子第一層電極およびガラス層は、外部端子第一層電極用金属粉末とガラスフリットとの合計量に対してガラスフリットを2～15wt%含有する導電性ペーストを素体端面に塗布、焼付けすることにより構成されることが好ましい。

#### 【0019】

(3) また、本発明の積層チップバリスタにおいて、前記外部端子第一層電極を構成する金属が銀または銀を主成分とする合金であり、前記内部電極を構成する金属がパラジウムまたは白金もしくはこれらのいずれかを主成分とする合金よりなることが好ましい。

#### 【0020】

(4) また、本発明の積層チップバリスタにおいて、カーケンドール効果により前記内部電極から外部端子第一層電極側に拡散するパラジウムまたは白金と、前記外部端子第一層電極側から内部電極側に拡散する銀とにより、内部電極の端部を外部端子第一層電極側へ延出させて両者の結合を促進すると共に、該結合部とその近傍の両電極の緻密化を促進させ、かつこの拡散作用により空洞化された部分を溶出したガラスにより充填することが好ましい。

#### 【0021】

(5) 本発明の積層チップバリスタの製造方法は、電圧非直線性抵抗体層と内部電極とを積層して素体を構成し、該素体の対向する端面に、層ごとに成分の異なる多層電極構造の外部端子電極を有する積層型電圧非直線性抵抗体を製造するに当り、

内部電極の端部が露出した焼成後の素体の端面に、ガラスフリットを含有する

導電性ペーストを塗布した後、焼付けする際に、外部端子第一層電極と前記素体との間の境界部にガラス層を溶出させ、

前記素体端面の内部電極端部を除いた面の 1 0 % 以上を、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以上の厚みの前記ガラス層により被覆することを特徴とする。

#### 【0 0 2 2】

##### 【発明の実施の形態】

図 1 は本発明による積層チップバリスタの一実施の形態を示す断面図である。図 1 において、1 は素体であり、該素体 1 は電圧非直線性抵抗体でなる抵抗体層 1 a ~ 1 c と、抵抗体層 1 b を介して対向するように内蔵される内部電極 2 a、2 b とを有する。これらの内部電極 2 a、2 b は、素体 1 の互いに対向する端面に一端部が引き出される。内部電極 2 a、2 b は 2 層のみではなく、3 層以上設けられる場合もある。前記抵抗体層 1 a ~ 1 c は、主成分である  $\text{ZnO}$  と、副成分である  $\text{Pr}$ （プラセオジウム）等の希土類元素または  $\text{Bi}$ 、および微量添加物である  $\text{Al}$  等により構成されるが、その成分については電圧非直線性の抵抗体を実現するものであればよく、材質は特に限定されない。

#### 【0 0 2 3】

前記内部電極 2 a、2 b は  $\text{Pd}$  または  $\text{Pt}$  あるいは  $\text{Ag-Pd}$ 、 $\text{Ag-Pt}$  等により構成される場合が多いが、他の金属を用いてもよい。

#### 【0 0 2 4】

3 は素体 1 の対向する端面に設けられる外部端子電極である。該外部端子電極 3 は焼付けにより素体対面に設けられる  $\text{Ag}$  または  $\text{Ag-Pd}$  合金等でなる外部端子第一層電極 3 a と、その上に電解メッキにより形成される第二層 3 b と第三層 3 c とからなる。第二層 3 b はリフロー時のはんだ食われを防止するためのもので、 $\text{Ni}$  からなる。第三層 3 c ははんだ濡れ性を向上させるためのもので、はんだあるいは  $\text{Sn}$  からなる。

#### 【0 0 2 5】

4 は本発明により外部端子電極 3 と素体 1 の端面との間に形成されたガラス層であり、外部端子第一層電極 3 a を焼付ける際に、ガラスフリットを溶融させて形成されたものである。

## 【0026】

この積層チップバリスタは通常直方体状に形成され、用途に適合した寸法をとるが、1つのバリスタ回路を構成するチップの場合は、通常は縦(0.6~5.6mm)×横(0.3~5.6mm)×厚さ(0.3~1.9mm)程度である。これ以外に、積層チップバリスタアレイとして、複数個の外部端子電極3を紙面に垂直方向に並べて構成する場合もある。

## 【0027】

本発明において、前記外部端子第一層電極3aを焼付けするためのガラスフリットの材質に特に制限はないが、好ましくは $B_2O_3-ZnO-Al_2O_3-SrO$ 系ガラス、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 系ガラス、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO-Al_2O_3$ 系ガラス、 $SiO_2-BaO-Li_2O$ 系ガラス、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 系ガラス、 $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 系ガラス、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO-Al_2O_3-SrO$ 系ガラス等が用いられる。

## 【0028】

ガラス層4の厚みは、メッキ液の素体1への浸入を防止する機能を発揮するためには0.1 $\mu m$ 以上であることが好ましく、より好ましくは0.4 $\mu m$ ~1.5 $\mu m$ さらに好ましくは0.4~0.8 $\mu m$ である。このガラス層4は、外部端子第一層電極3aの焼付けの際にガラスフリットが溶融して溶出するものであって、外部端子第一層電極3aにおける外面(第二層3b形成面)におけるガラスの被覆率にも関連し、ガラス層4の厚みが過大になると、外部端子第一層電極3aへのメッキも困難になり、この意味において、ガラス層4の厚みは前記1.5 $\mu m$ 以下とすることが好ましい。

## 【0029】

また、素体1の端面における内部電極2a、2bの部分を除いた部分へのガラス層4の被覆率は、メッキ液の浸入を防止する機能を発揮するためには10~100%であることが好ましい。また、前述のように、境界部へのガラス層4の溶出量は、反対側のメッキ面へのガラス層の溶出量にも比例することから、前記被覆率は80%以下とすることが好ましく、また、メッキ液による影響をより有効に低下させるには40%以上の被覆率であることがさらに好ましい。

**【0030】**

また、外部端子第一層電極 3 a の厚みは、前記ガラス層 4 の形成と、メッキ液の影響を低減する意味において、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、より好ましくは  $20 \sim 70 \mu\text{m}$  である。外部端子第一層電極 3 a は  $100 \mu\text{m}$  を超える厚さは必要でない。

**【0031】**

このような積層チップバリスタは、通常の印刷法やシート法により作製される。まず、電圧非直線性抵抗体用ペースト、内部電極用ペースト、外部端子第一層電極用ペーストをそれぞれ準備する。

**【0032】**

電圧非直線性抵抗体用ペーストは、抵抗体用組成物原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。抵抗体用主成分としては Zn の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。なお、焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が挙げられる。勿論酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。電圧非直線性抵抗体組成物原料中の各化合物の含有量は、焼成後に電圧非直線性抵抗体組成物となるように決定すればよい。これらの原料粉末は、通常、平均粒径が  $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$  程度のものが用いられる。

**【0033】**

前記有機ビヒクルとは、バインダーを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダーは特に限定されず、エチルセルローズ、ポリビニルブチラル等の通常の各種バインダーから直接選択すればよい。また、このとき用いられる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法等、利用する方法に応じてテルピオネール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の有機溶剤から適宜選択すればよい。

**【0034】**

また、水溶系塗料とは、水に水溶性バインダー、分散剤等を溶解させたものであり、水溶系バインダーは、特に限定されず、ポリビニルアルコール、セルロー

ス、水溶性アクリル樹脂、エマルジョン等から適宜選択すればよい。

#### 【0035】

内部電極用ペーストは、各種導電材あるいは焼成後に導電材となる各種酸化物、有機金属酸化物、レジネート等と、前記有機ビヒクルとを混練して調整される。また、外部端子第一層電極用ペーストも、この内部電極用ペーストと同様に調整される。

#### 【0036】

各ペーストの有機ビヒクル含有量は特に限定されず、通常の含有量、例えばバインダーは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されてもよい。

#### 【0037】

印刷法により積層チップバリスタを作製する場合は、電圧非直線性抵抗体用ペーストを、ポリエチレンテレフタレート等の基板上に所定厚みで複数回印刷してグリーン状態の外側電圧非直線性抵抗体層1cを形成する。

#### 【0038】

次にこのグリーン状態の外側の電圧非直線性抵抗体層1c上に、内部電極2b用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーン状態の内部電極2bの層を形成する。次にこのグリーン状態の内部電極2b上に、前記同様に電圧非直線性抵抗体用ペーストを所定厚みで複数回印刷してグリーン状態の層間電圧非直線性抵抗体層1bを形成する。

#### 【0039】

次に、このグリーン状態の層間電圧非直線性抵抗体層1b上に、内部電極2a用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーン状態の内部電極2aを層状に形成する。これらの内部電極2a、2bは、後述の切断により、対向して相異なる端面に各内部電極2a、2bの端部が露出するように印刷する。

#### 【0040】

最後に、グリーン状態の内部電極2a上に、前記同様に外側電圧非直線性抵抗体用ペーストを所定厚みで複数回印刷してグリーン状態の外側電圧非直線性抵抗

体層 1 a を形成する。その後、加熱しながら加圧、圧着し、所定形状に切断してグリーンチップとする。

#### 【 0 0 4 1 】

シート法を用いる場合は、電圧非直線性抵抗体用ペーストを用いてグリーンシートを作製し、このグリーンシートを所定枚数積層してグリーンシート状態の外側電圧非直線性抵抗体層 1 c を形成する。

#### 【 0 0 4 2 】

次にグリーン状態の外側電圧非直線性抵抗体層 1 c 上に、内部電極 2 b 用ペーストを所定パターンで印刷して内部電極 2 b を形成する。同様にして、別のグリーン状態の外側電圧非直線性抵抗体層 1 a の上に、グリーン状態の内部電極層 2 a を形成する。

#### 【 0 0 4 3 】

一方、層間電圧非直線性抵抗体層 1 b を、グリーン状態の電圧非直線性抵抗体用シートを所定の枚数積層して作製しておき、このグリーン状態の層間電圧非直線性抵抗体層 1 b を、前記内部電極 2 a 、 2 b をそれぞれ形成した外側電圧非直線性抵抗体 1 a 、 1 c 間で挟むように重ね、加熱しながら加圧、圧着し、所定形状に切断してグリーンチップとする。

#### 【 0 0 4 4 】

次にこのグリーンチップを脱バインダー処理および焼成して焼結された素体 1 を得る。

#### 【 0 0 4 5 】

ここで、前記脱バインダー処理は通常の場合で行えばよい。例えば空気雰囲気において、昇温速度を 5 ～ 3 0 0 ℃ / 時間程度、保持温度を 1 8 0 ～ 4 0 0 ℃ 程度、温度保持時間を 0 . 5 ～ 2 4 時間程度とする。

#### 【 0 0 4 6 】

グリーンチップの焼成は、通常の場合で行えばよい。例えば、空気雰囲気において、昇温速度を 5 0 ～ 5 0 0 ℃ / 時間程度、保持温度を 1 0 0 0 ～ 1 4 0 0 ℃ 程度、温度保持時間を 0 . 5 ～ 8 時間程度、冷却速度を 5 0 ～ 5 0 0 ℃ / 時間程度とする。保持温度が低すぎると緻密化が不十分となり、保持温度が高すぎると

内部電極 2 a、2 b の以上焼結による電極の途切れを生じる傾向がある。

【0047】

得られた素体 1 に、例えばバレル研磨やサンドブラストにより端面研磨を施し、外部端子第一層電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部端子第一層電極 3 a を形成する。

【0048】

図 2 は従来の外部端子第一層電極 3 a の内部構造を模式的に示す断面図であり、従来構造では、ガラス 4 a は素体 1 の端面 1 d を覆っていない。

【0049】

一方、本発明においては、図 3 に示すように、通常の外部端子第一層電極 3 a の焼付け温度よりも高い温度で焼成することにより、外部端子第一層電極 3 a と素体 1 との間の境界部にガラス層 4 が形成される。

【0050】

ここで、図 3 に示すように、内部電極 2 a (2 b) は素体端面 1 d より外部端子第一層電極 3 a 側に突出しているが、これはガラス層 4 の端面 1 d への溶出を促進させてカーケンドール効果による内部電極 2 a、2 b を外部端子第一層電極 3 a 内へと延出させたものである。

【0051】

このようなカーケンドール効果は金属が面心立方の結晶構造を有する異種金属間で起こることが知られており、この観点から、外部端子第一層電極 3 a の金属粉末に Ag または Au を主成分とする Ag-Pd、Ag-Pt 等の合金を用いると共に、内部電極 2 a、2 b には Pd または Pt あるいはそのいずれかを主成分とする Pd-Ag もしくは Pt-Ag 等の合金を用いることで、前記カーケンドール効果を促進して、内部電極 2 a、2 b から外部端子第一層電極 3 a 側に拡散する Pd または Pt と、前記外部端子第一層電極 3 a 側から内部電極 2 a (2 b) 側に拡散する Ag とにより内部電極 2 a (2 b) の端部を外部端子第一層電極 3 a 側に延出させて外部端子第一層電極 3 a との結合を促進させる。

【0052】

このカーケンドール効果により、内部電極と外部端子第一層電極との結合部お

よび結合部近傍の両電極の緻密化が進み、さらに内部電極の素体端面からの突出部の周囲がガラス層により充填されるため、メッキ液が浸入しにくい構造が実現される。

#### 【0053】

また、カーケンドール効果に伴う拡散作用により、内部電極 2 a (2 b) の図面における上下面の空洞化された部分は溶出したガラス 4 b によって充填されるため、内部電極 2 a と抵抗体層 1 a、1 b 間 (1 b、1 c 間) との間の隙間を埋めることができ、これにより、メッキ液の素体内への浸入が有効に防止される。

#### 【0054】

##### 【実施例】

本実施例では外部端子第一層電極 3 a を形成する導電性ペースト用のガラスフリットとして  $B_2O_3-ZnO-Al_2O_3-SrO$  系ガラスを用いた。また、導電性粉末として Ag を用い、有機ビヒクルとしてエチルセルロースとターピオネールを混合したものをを用い、合わせて混練したものを導電性ペーストとした。ガラスフリット量は Ag 粉末との合計重量に対し 1 ~ 16 重量%とした。ここで 1 重量%以上としたのは、これ未満のガラス量では焼付け後に外部端子第一層電極 3 a と素体 1 との接着強度が不足し、その役割を果たし得ないためである。エチルセルロースとターピオネールの添加量は、Ag 粉末とガラスフリットの合計重量を 100 重量部としたとき、それぞれエチルセルロースを 15 重量部、ターピオネールを 10 重量部とした。

#### 【0055】

一方、素体 1 は ZnO を主成分とする抵抗体層 1 a ~ 1 c とし、内部電極 2 a、2 b を Pd により構成した。この素体 1 に対し、前記外部端子第一層電極用の導電性ペーストを塗布し、乾燥した後、大気中で 700℃ で 10 分間焼付けした。この焼付け温度はこのガラスフリットを用いた場合の通常の焼付け温度より約 20℃ 高い温度である。その際、焼付け後の外部端子第一層電極 3 a の厚さは 50  $\mu m$  であった。また、この厚さを 3  $\mu m$ 、5  $\mu m$  とした場合についても試験を行った。なお、ここで、外部端子第一層電極 3 a の厚さとは、この電極 3 a が形成される 2 端面における電極 3 a の最大厚さを平均したものである。



## 【0056】

このように外部端子第一層電極 3 a を形成した後、メッキ処理により Ni でなる第二層 3 b と Sn でなる第三層 3 c を形成した。ここで、Ni 層 3 b の厚さは平均で  $2\ \mu\text{m}$ 、Sn 層の厚さは平均で  $5\ \mu\text{m}$  とした。これらの厚さは走査型電子顕微鏡写真等から求めた。具体的には、2000 倍に拡大された走査型電子顕微鏡写真の 5 ケ所を測定し、その平均値を求めた。

## 【0057】

そして得られた積層チップバリスタについて、断面を観察し、外部端子第一層電極 3 a と素体 1 との境界部に存在するガラス層 4 の厚さと被覆率を確認した。ここで、厚さは、メッキ厚さを求めた場合と同様に、断面を観察する際に用いた走査型電子顕微鏡写真等から求めた。例えば 2000 倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真により測定し、厚さと被覆率（素体端面における内部電極露出部を除いた面の面積に対してガラス層で覆った部分の面積の割合）を求めた。

## 【0058】

ガラス層 4 の被覆率  $r$  (%) は、境界部分の全長  $L_1$  を測定し、その後に、ガラス層 4 が形成されている境界部の長さ  $L_2$  を測定し、式 (1) の計算により求めた。これらの値  $L_1$ 、 $L_2$  は、断面を観察する際に用いた走査型電子顕微鏡写真等から求めた。

$$r(\%) = (L_2 / L_1) \times 100 \dots\dots (1)$$

## 【0059】

また、ガラスフリットの含有量を変化させた各サンプルについて、メッキしたことによるバリスタ電圧  $V_{1\text{mA}}$ （バリスタの端子 3、3 間に 1 mA の電流を流した時の端子 3、3 間の電圧）の変動を測定した。その際、初期値  $V_1$  はメッキ前に測定した 20 個の平均値を用い、(2) 式で示すように、メッキ後に測定した 20 個の平均値  $V_2$  との差を、メッキ前の平均バリスタ電圧  $V_1$  で割り、メッキによるバリスタ電圧の変動率  $\Delta V_m$  (%) を求めた。各 No のサンプルについてのメッキによる電圧変化率を表 1 に示す。

$$\Delta V_m(\%) = \{ (V_2 - V_1) / V_1 \} \times 100 \dots\dots (2)$$

## 【0060】

さらに、メッキしたサンプルを用い、リフローによるバリスタ電圧の変化を検討した。各 No のサンプル数はそれぞれ 20 個ずつとし、(3) 式によりリフロー前後のバリスタ電圧  $V_2$ 、 $V_3$  の変化率  $\Delta V_r$  (%) を求めた。そして、バリスタ電圧が劣化し、変化率が 10 % 以上となったものを不良と判定し、20 個中のサンプル中、何個不良のものがあるかを調べた。その結果を表 1 に示す。

$$\Delta V_r (\%) = \{ (V_3 - V_2) / V_2 \} \times 100 \cdots \cdots (3)$$

#### 【0061】

表 1 に示すように、外部端子第一層電極 3 a 用ペースト中の有機ビヒクルを除いたガラスフリットの含有率が 1 重量 % ではガラス層 4 の厚さは測定不能であり、被覆率は 5 %、メッキによる平均バリスタ電圧低下率も 12 % であって、大きなバリスタ電圧の低下を示した。また、リフローによりバリスタ電圧が 10 % 以上の低下を示すものが 20 個中 2 個存在した。

#### 【0062】

また、外部端子第一層電極 3 a 用ペースト中の有機ビヒクルを除いたガラスフリットの含有率が 1.5 重量 % の場合、ガラス層 4 の厚さは  $0.1 \mu\text{m}$  となり、被覆率は 8 % となるが、メッキによる平均バリスタ電圧低下率は 8 % と依然として高くなり、リフローによりバリスタ電圧が 10 % 以上の低下を示すものが 20 個中 1 個存在した。

#### 【0063】

一方、外部端子第一層電極 3 a 用ペースト中の有機ビヒクルを除いたガラスフリットの含有率が 2.0 重量 % の場合、ガラス層 4 の厚さは  $0.1 \mu\text{m}$  となり、被覆率は 10 % になり、メッキによる平均バリスタ電圧低下率は 5 % に低下した。また、リフローによりバリスタ電圧が 10 % 以上の低下を示すものが 20 個中 0 個となり、ガラス層 4 の広がりにより、メッキ液の浸入が防止され、メッキ液やリフローによる加熱による特性劣化が抑制されたことを示した。

#### 【0064】

【表 1】

No.	ガラスフリット重量		ガラス層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	被覆率 (%)	ハリストタ電圧低下率 20個の平均値(%)	リフロー後特性劣化率 (10%以上劣化個数/20個)	外部端子電極第1層電極厚さ ( $\mu\text{m}$ )
	重量%	重量%					
*1	1		測定不能	5	-12	2/20	50
*2	1.5		0.1	8	-8	1/20	50
3	2		0.1	10	-5	0/20	50
4	5		0.4	40	-2	0/20	50
5	10		0.9	80	-1.5	0/20	50
6	15		1.5	100	-0.5	0/20	50
*7	16		1.7	100	メッキできず	メッキできず	50
*8	5		0.4	40	-11	2/20	3
9	5		0.4	40	-3	0/20	5

\*.....比較例

【0 0 6 5】

さらに外部端子第一層電極 3 a 用ペースト中のガラスフリットの含有率をさらに 5～15 重量%に増加させると、含有率の増加に伴ってガラス層 4 による被覆率が増加し、それに伴って平均バリスタ電圧低下率が低下し、ガラス層 4 の存在によるメッキ液浸入防止効果がさらに促進されることが証明された。しかしガラスフリットの含有率が 16 重量%になると第 2 層 3 b のメッキが不可能となった。

#### 【0066】

以上のことから、ガラスフリットの含有率は 2～15 重量%、ガラス層 4 の厚さは  $0.1\mu\text{m}$ ～ $1.5\mu\text{m}$ 、被覆率は 10～100%であることが好ましいことが判明した。また、バリスタ電圧低下率やメッキの面を考慮すると、さらに好ましくは、ガラスフリットの含有率は 5～10%、ガラス層 4 の厚さは  $0.4\sim 0.9\mu\text{m}$ 、被覆率は 40～80%である。

#### 【0067】

また、サンプル No 8、9 の対比から分かるように、外部端子第一層電極 3 a の厚さが  $5\mu\text{m}$  未満では、バリスタ特性が劣化することが分かる。これは外部端子第一層電極 3 a が薄すぎる場合、メッキ液の浸入があることを示す。

#### 【0068】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、素体の端面に外部端子第一層電極を焼付けする際に、導電性ペースト中のガラスフリットから溶出させるガラスにより、素体と外部端子第一層電極との間の境界部にガラス層を形成させ、素体端面の 10%以上を、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚みの前記ガラス層により被覆したので、ガラス層等を別に設ける工程を要することなく、メッキ液が素体に浸入することを有効に防止することができ、メッキ液浸入によるバリスタ特性の劣化を防止することができる。また、同時に、基板にチップバリスタを実装する際のリフロー等のはんだ付けに伴う熱履歴による特性劣化を防ぐことができ、信頼性が改善される。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明による積層チップバリスタの一実施の形態を示す断面図である。

【図 2】従来のバリスタの外部端子第一層電極と素体との境界部を示す断面図である。

【図 3】本発明のバリスタの外部端子第一層電極と素体との境界部を模式的に示す断面図である。

【図 4】本発明のバリスタにおいて、外部端子第一層電極と素体との境界部における断面を、素体端面のガラス層による被覆率が 5 % と 8 0 % の場合について示す電子顕微鏡による写真図である。

【図 5】従来の積層チップバリスタの一例を示す断面図である。

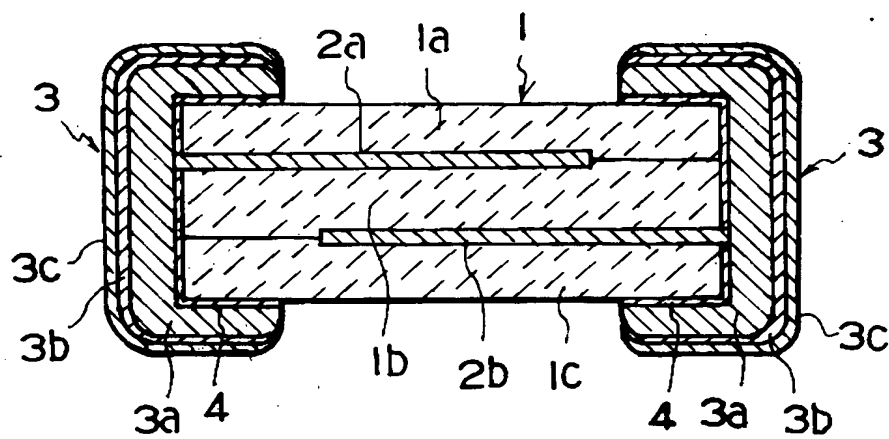
【図 6】従来の積層チップバリスタの他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

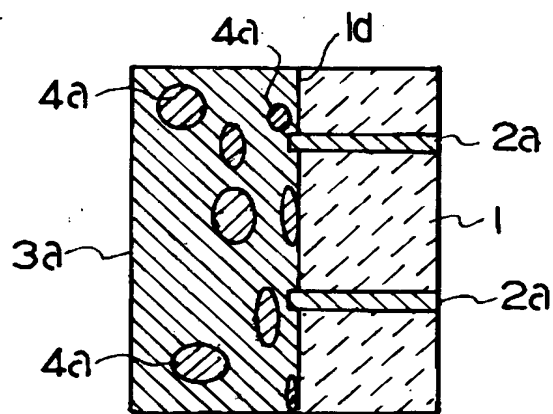
1：素体、1 a ～ 1 c：電圧非直線性抵抗層、2 a、2 b：内部電極、3：外部端子電極、3 a：外部端子第一層電極、3 b：第二層、3 c：第三層、4：ガラス層

【書類名】 図面

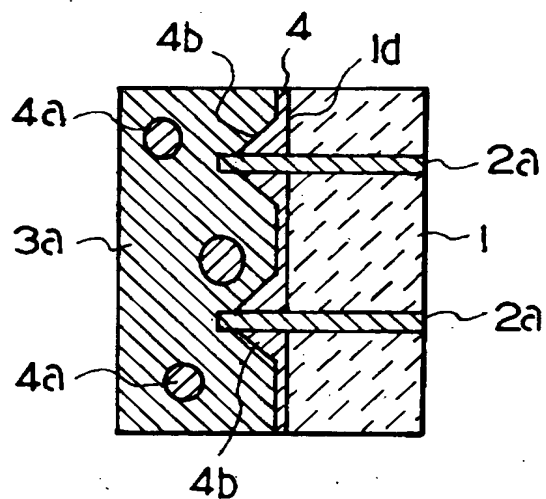
【図 1】



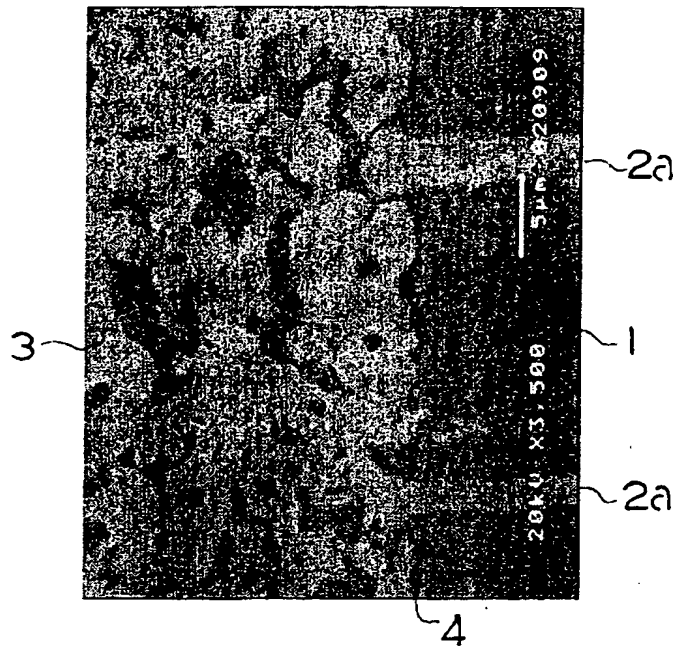
【図 2】



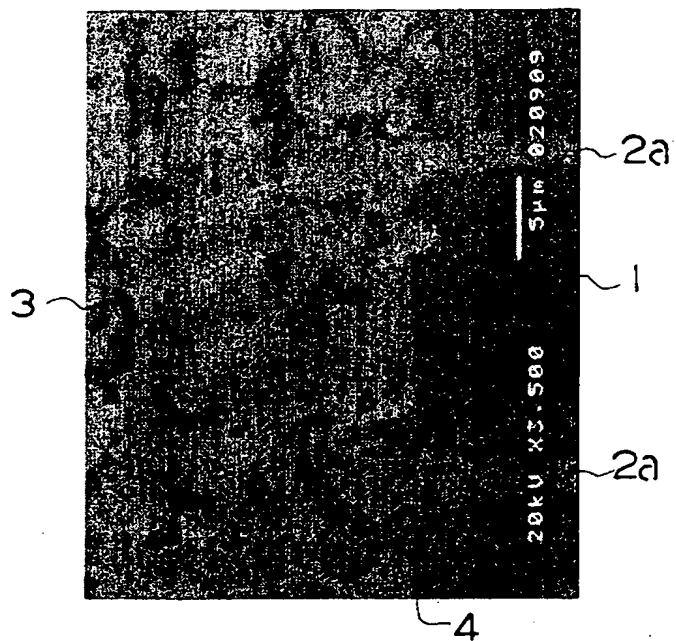
【図 3】



【図 4】

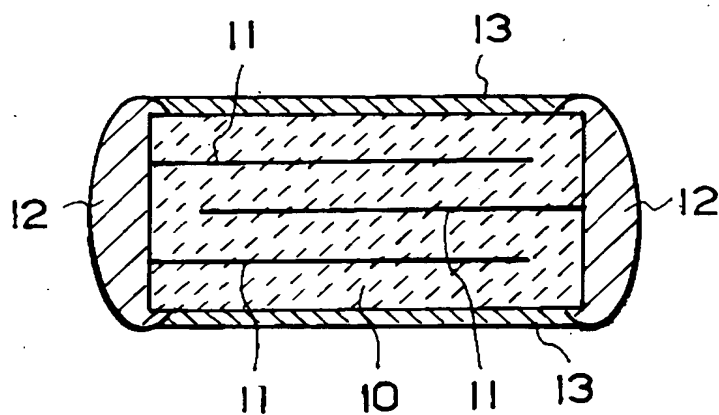


被覆率 5%

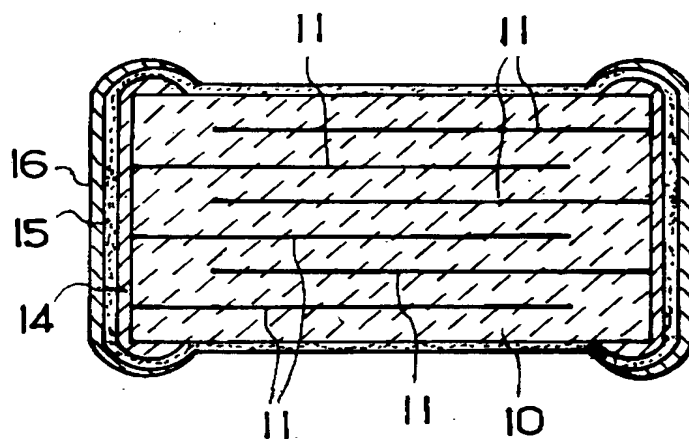


被覆率 80%

【図 5】



【図 6】





**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** メッキ液による特性の劣化を防止することができ、かつ工程数を増加させることなく実施できる外部端子電極構造を有する積層チップバリスタとその製造方法を提供する。

**【解決手段】** 電圧非直線性抵抗体層 1 a ～ 1 c と内部電極 2 a、2 b とを積層して素体 1 を構成する。素体 1 の対向する端面に、各層の成分が異なる多層電極構造の外部端子電極 3 を有する。素体 1 の端面に固着される外部端子第一層電極 3 a がガラスを含み、外部端子第一層電極 3 a と素体 1 との間の境界部に、外部端子第一層電極 3 a の焼付け時に外部端子第一層電極 3 a から溶出して形成されたガラス層 4 を有する。素体 1 の端面の 1 0 % 以上が、0. 1  $\mu$  m 以上の厚みの前記ガラス層 4 により被覆される。

**【選択図】** 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 5 2 6 9
受付番号	5 0 2 0 1 9 0 9 8 9 0
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 8 日

### < 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月17日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 5 2 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 3 0 日  
    [変更理由]            新規登録  
        住    所            東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
        氏    名            ティーディーケイ株式会社
  
2. 変更年月日            2 0 0 3 年    6 月 2 7 日  
    [変更理由]            名称変更  
        住    所            東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
        氏    名            T D K 株式会社